التطور التلقائي لمجموعة كيميائية

1. خارج التفاعل Qr:

نعتبر معادلة تفاعل غير كلي:

$$aA + bB \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} cC + dD$$

(1) المنحى المباشر و (2) المنحى المعاكس

نعرف خارج التفاعل: $Qr = \frac{[C]^c . [D]^d}{[A]^a . [B]^b}$

عند التوازن تبقى تراكيز ألأنواع الكيميائية ثابتة و بالتالي: K=Qr: ثابتة التوازن

تمرين تطبيقي:

نعتبر محلولا مائيا حجمه V يحتوي على ثنائي اليود $I_2(aq)$ و أيونات اليودور $I^-(aq)$ و أيونات ثيوكبريتات $S_2O_3^{2-}(aq)$ و أيونات رباعي ثيونات $S_4O_6^{2-}(aq)$.

هذه المجموعة مقر تفاعل كيميائي معادلته:

$$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$$

نعطي التركيز البدئي لهذه الأنواع في الخليط

$[I_2]_0=0.20mo\ell.\ell^{-1}$ $[S_2O_3^{2-}]_0=0.3mo\ell.\ell^{-1}$ $[I^-]_0=0.5mo\ell.\ell^{-1}$ $[S_4O_6^{2-}]_0=0.02mo\ell.\ell^{-1}$

1. أعط تعبير Qr خارج التفاعل المقرون بهذا لتفاعل.
2. أنجز الجدول الوصفي للتفاعل بالاعتماد على التراكيز المولية
3. أحسب قيمة Qr:

في الحالة البدئية

في اللحظة t حيث: $[I_2]=0.15mo\ell.\ell^{-1}$

الجواب:

1. تعبير Qr

$$Qr = \frac{[I^-]^2.[S_4O_6^{2-}]}{[I_2].[S_2O_3^{2-}]^2}$$

2. الجدول الوصفي:

معادلة التفاعل	$I_{2(aq)} + 2S_2O_3^{2-}{}_{(aq)} \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} 2I^-_{(aq)} + S_4O_6^{2-}{}_{(aq)}$				
الحالات	التقدم	التراكيز المولية			
البدئية	0	0.02	0.5	0.3	0.2
التحول	x	$0.02+\frac{x}{V}$	$0.5+2.\frac{x}{V}$	$0.3-2.\frac{x}{V}$	$0.2-\frac{x}{V}$

3.

3.1

$$Qri = \frac{[I^-]^2.[S_4O_6^{2-}]}{[I_2].[S_2O_3^{2-}]^2} = \frac{0.5^2x0.02}{0.2x0.3^2} = 0.28$$

3.2

عند اللحظة t حيث $[I_2]=0.15mo\ell.\ell^{-1}$

$$Qr = \frac{\left[0.5+2.\frac{x}{V}\right]^2.\left[0.02+\frac{x}{V}\right]}{\left[0.2-\frac{x}{V}\right].\left[0.3-2.\frac{x}{V}\right]^2}$$

$$[I_2] = 0.2-\frac{x}{V} \quad \text{و منه} \quad \frac{x}{V} = 0.2-[I_2] = 0.2-0.15 = 0.05mo\ell.\ell^{-1}$$

$$Qr=\frac{\left[0.5+2.\frac{x}{V}\right]^2.\left[0.02+\frac{x}{V}\right]}{\left[0.2-\frac{x}{V}\right].\left[0.3-2.\frac{x}{V}\right]^2}=\frac{0.6^2x0.07}{0.15x0.2^2}=4.2$$

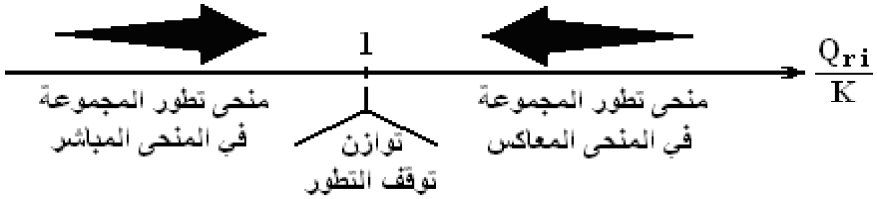
3. التطور التلقائي لمجموعة:

تتطور مجموعة كيميائية وفق المنحى الذي يجعل خارج التفاعل في الحالة البدئية يؤول نحو ثابتة التوازن K

$Qr<K$ أو $\frac{Qr}{K}<1$ تتطور المجموعة تلقائيا نحو تزايد Qr أي تزايد تراكيز C و D و تناقص تراكيز A و B و هو يوافق منحى تكون C و D أي المنحى المباشر(1).

$Qr>K$ أو $\frac{Qr}{K}>1$ تتطور المجموعة تلقائيا نحو تناقص Qr أي تناقص تراكيز C و D و تزايد تراكيز A و B و هو يوافق منحى تكون A و B أي المنحى المعاكس(2).

$Qr=K$ أو $\frac{Qr}{K}=1$ لا تخضع المجموعة لأي تطور و تراكيز الأنواع الكيميائية ثابتة.



هام:

عندما تكون ثابتة التوازن K أكبر من 10^4 يكون التفاعل عمليا كليا، في هذه الحالة يستعمل سهم منفرد في المعادلة الحصيلة

تطبيق 1:

ننجز الخليط التالي:

- $V_1=10m\ell$ من محلول مائي لحمض الإيثانويك تركيزه $C_1=5\ 10^{-2}mo\ell.\ell^{-1}$
- $V_2=5m\ell$ من محلول للأمونياك تركيزه $C_2=5\ 10^{-2}mo\ell.\ell^{-1}$
- $V_3=10m\ell$ من محلول لكلورور الأمونيوم تركيزه $C_3=0.10mo\ell.\ell^{-1}$
- $V_4=5m\ell$ من محلول لإيثانوات الصوديوم تركيزه $C_4=0.10mo\ell.\ell^{-1}$

1. أعط تعبير خارج التفاعل الحاصل بين حمض الإيثانويك و الأمونياك، حدد قيمته
2. حدد منحى التطور التلقائي لهذه المجموعة.

نعطي: $pK_A(CH_3COOH/CH_3COO^-)=4.7$ و $pK_A(NH_4^+/NH_3)=9.2$

الجواب:

.1

$$CH_3COOH+NH_3 \underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}} CH_3COO^- + NH_4^+$$

$$Qr=\frac{\left[CH_3COO^-\right].\left[NH_4^+\right]}{\left[CH_3COOH\right].\left[NH_3\right]}$$

بعد مزج المحلولين لدينا:

$ni(CH_3COOH)=C_1.V_1$ $ni(CH_3COO^-)=C_4.V_4$ $ni(NH_3)=C_2.V_2$ $ni(NH_4^+)=C_3.V_3$

و التراكيز المرافقة:

$$\left[CH_3COOH\right]=\frac{C_1.V_1}{V} \quad \left[NH_3\right]=\frac{C_2.V_2}{V} \quad \left[CH_3COO^-\right]=\frac{C_4.V_4}{V} \quad \left[NH_4^+\right]=\frac{C_3.V_3}{V}$$

مع $V=V_1+V_2+V_3+V_4$

$$Qr=\frac{\left[CH_3COO^-\right].\left[NH_4^+\right]}{\left[CH_3COOH\right].\left[NH_3\right]}=\frac{C_4V_4.C_3.V_3}{C_1V_1.C_2.V_2}=\frac{10^{-1}.5.10^{-3}.10^{-1}.10.10^{-3}}{5..10^{-2}.10.10^{-3}.5.10^{-2}.5.10^{-3}}=4$$

.2

ثابتة التوازن المقرونة بهذا التفاعل:

$$K=\frac{\left[CH_3COO^-\right]_{eq}.\left[NH_4^+\right]_{eq}}{\left[CH_3COOH\right]_{eq}.\left[NH_3\right]_{eq}}=\frac{K_{A1}(CH_3COOH/CH_3COO^-)}{K_{A2}(NH_4^+/NH_3)}=\frac{10^{-pK_{A1}}}{10^{-pK_{A2}}}=10^{pK_{A2}-pK_{A1}}=10^{9.2-4.8}=2.5.10^4$$

Qr=4 و $K=2.5\ 10^4$ و Qr<K و بالتالي تتطور المجموعة في المنحى المباشر.
في هذه الحالة نلاحظ أن $K>10^4$ و منه فالتفاعل كلي في المنحى المباشر

تطبيق 2:
نعتبر التحول الكيميائي الذي نقرن به المعادلة التالية:

$$Ag_{(s)}+Fe^{3+}_{(aq)}\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}Ag^+_{(aq)}+Fe^{2+}_{(aq)}$$

ثابتة التوازن،عند درجة الحرارة 25°C، هي K=3.2.نمزج بدئيا 10^{-2}mol من أيونات الحديدIII و $5\ 10^{-2}$mol من أيونات الفضة و $2\ 10^{-2}$mol من أيونات الحديد II في حجم V=500mℓ من الماء المقطر، نغمر في المحلول سلكا من الفضة

1. في أي منحى تتطور تلقائيا المجموعة
2. أنشيء الجدول الوصفي لتطور هذه المجموعة
3. حدد قيمة التقدم عند التوازن
4. أحسب تراكيز جميع الأنواع الكيميائية المتواجدة في المحلول عند التوازن

الجواب:
.1

$$Qr=\frac{\left[Ag^+\right].\left[Fe^{2+}\right]}{\left[Fe^{3+}\right]}=\frac{\frac{5.10^{-2}}{0.5}.\frac{2.10^{-2}}{0.5}}{\frac{10^{-2}}{0.5}}=0.2$$

و لدينا K=3.2
Qr<K و منه يتطور التفاعل في المنحى المباشر

.2

$Ag_{(s)}+Fe^{3+}_{(aq)}\underset{(2)}{\overset{(1)}{\rightleftharpoons}}Ag^+_{(aq)}+Fe^{2+}_{(aq)}$					معادلة التفاعل
كميات المادة				التقدم	الحالات
n_0	10^{-2}		5.10^{-2}	2.10^{-2}	0	البدئية
n_0-x	10^{-2}-x		5.10^{-2}+x	2.10^{-2}+x	x	التحول
n_0-x_{eq}	$10^{-2}-x_{eq}$		5.10^{-2}+x	2.10^{-2}+x	x_{eq}	التوازن

3. ثابتة التوازن:

$$K=\frac{\left[Ag^+\right]_{eq}.\left[Fe^{2+}\right]_{eq}}{\left[Fe^{3+}\right]_{eq}}=\frac{\frac{5.10^{-2}+x_{eq}}{0.5}.\frac{2.10^{-2}+x_{eq}}{0.5}}{\frac{10^{-2}-x_{eq}}{0.5}}=\frac{(5.10^{-2}+x_{eq}).(2.10^{-2}+x_{eq})}{10^{-2}-x_{eq}}=3.2$$

و منه $x_{eq}^2+1.67.x_{eq}-0.015=0$
$\Delta=1.67^2+4.0.015=2.8489$
و بالتالي: $x_{eq}=8.93\ 10^{-3}$mol

4. تراكيز الأنواع الكيميائية:

$$\left[Fe^{3+}\right]_{eq}=\frac{10^{-2}-x_{eq}}{0.5}=2.14.10^{-3}\,mo\ell.\ell^{-1}$$

$$\left[Fe^{2+}\right]_{eq}=\frac{2.10^{-2}+x_{eq}}{0.5}=57.86.10^{-3}=5.786.10^{-2}\,mo\ell.\ell^{-1}$$

$$\left[Ag^+\right]_{eq}=\frac{5.10^{-2}+x_{eq}}{0.5}=0.11786\approx 0.12mo\ell.\ell^{-1}$$